

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL – MESTRADO

LUIZ GUILHERME AREND

**RECICLAGEM DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO PARA A PRODUÇÃO DE  
MATERIAL ADSORVENTE**

Santa Cruz do Sul, março de 2008

LUIZ GUILHERME AREND

**RECICLAGEM DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO PARA A PRODUÇÃO DE  
MATERIAL ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Adriane L. Rodriguez

Santa Cruz do Sul, março de 2008

LUIZ GUILHERME AREND

**RECICLAGEM DE PLÁSTICO (PP) PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAL  
ADSORVENTE A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

---

Dra. Andrea Moura Bernardes-UFRGS

---

Dra. Rosana Schneider-UNISC

---

Dra. Adriane Lawisch Rodríguez-UNISC

**Orientadora**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela família que me proporcionou, pela tranquilidade e capacidade de discernimento nas horas difíceis.

À Prof<sup>a</sup> e amiga Adriane Lawisch Rodríguez, paciência, confiança e principalmente pela sabedoria e ensinamentos durante essa jornada

Aos bolsistas, Fernanda Oliveira, Mebur Ramdwi e em especial ao Carlos Eduardo Schmidt pelo enorme apoio, competência e dedicação nas tarefas práticas desenvolvidas.

À Julie D. D Arend e a Maria Eduarda D Arend que são as mulheres mais importantes da minha vida.

À todos os colegas, professores e funcionários pela amizade e ensinamentos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

***“ É melhor tentar e falhar;  
que preocupar-se, e ver a vida passar;  
É melhor tentar ainda que em vão,  
que sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar;  
que em dias tristes em casa me esconder;  
Prefiro ser feliz, embora louco,  
que em conformidade viver! ”***

***Martin Luther King***

## Resumo

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) produzidos no Brasil podem possuir até 10% de plástico na sua constituição gravimétrica, esta composição é variável conforme o local e a renda dos habitantes. Os plásticos são produtos que possuem um considerável volume, portanto ocupam um grande espaço nas áreas de disposição final dos resíduos. Muito tem sido feito no Brasil em relação à reciclagem de plásticos, em especial, no que diz respeito à reciclagem mecânica. Porém, a degradação que o material pode sofrer pela exposição à temperatura e, muitas vezes o baixo valor agregado do produto assim obtido reforça a necessidade de pesquisas nesta área. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade da obtenção de um produto oriundo de plástico pós-consumo que agregasse mais valor ao resíduo sem necessariamente ter que passar por etapas de aquecimento. A possibilidade de transformar, através da reciclagem, resíduos em insumos com capacidade adsorptiva, os quais poderiam ser utilizados, por exemplo, no tratamento de águas residuais, a um custo energético e ambiental mais baixo foi a motivação para realização deste trabalho. Partiu-se então para a análise de uma aplicação inovadora para o Polipropileno (PP) pós-consumo, como material com propriedades de sorção, obtido através da dissolução e posterior precipitação do mesmo. A metodologia constou basicamente da dissolução, com posterior precipitação do PP, moído, lavado e seco, em solução com Xileno na concentração de 5% em massa, na temperatura de 135°C em um sistema com agitação e refluxo de solvente. Após a etapa de precipitação através da adição de um não solvente o material obtido foi lavado com etanol e filtrado, o solvente restante foi evaporado a 50°C. O material precipitado foi moído até alcançar diâmetro de partícula de 0,45mm e preparado para os ensaios de adsorção, em uma solução de azul de metileno de concentração conhecida. Neste sistema foram adicionados 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g de amostras de PP. Foi avaliada também a influência de tratamento do material com NaOH 10% na capacidade de adsorção. Estudos comparativos com carvão ativado foram também realizados. Os resultados mostraram que, embora com índices menores de adsorção que o carvão ativado, o material proposto removeu o azul de metileno da solução. A ativação desse material com NaOH, conferiu aumento nessa capacidade, o mesmo ocorreu com a área superficial que foi aumentada com o tratamento químico. O material adsorvido pode ser facilmente retirado, quando as amostras foram submetidas à estufa a uma temperatura de 50°C, houve desprendimento de corante pelo adsorvente. Este fato foi apontado como

uma vantagem deste material em relação aos mais comumente utilizados cuja dessorção é muito difícil. Ensaio com outros solventes e não solventes deverão dar continuidade ao trabalho para verificação da influência dos mesmos nas características de porosidade do material. Além destes, ensaios complementares para a determinação de outras características do material deverão ser efetuados.

**Palavras Chaves:** Reciclagem de Plásticos, Adsorvente, Resíduos plásticos.

## Abstract

Urban solid waste produced in Brazil can contain up to 10% of plastic in its gravimetric constitution. This constitution is variable according to location and income of its inhabitants. Plastics are products which possess a considerable volume, therefore take up a big space in final disposal of waste. A lot has been done in Brazil concerning plastic recycling, especially, regarding mechanical recycling. However, degradation which the material may suffer for being exposed to temperature and, many times the product's low value-added, obtained out of that, enhances the need of research in this field. In this context, the aim of this work was to rate the possibility of obtaining a product derived from post-consuming plastic, which added more value to waste, without, necessarily, having to go through heating stages. The possibility of transforming, through recycling, waste into input with adsorbent capacity, which could be used, for instance, in residual water treatment, for a lower energetic and environmental cost was the motivation for the achievement of this work. The analysis of an innovative application for post-consuming Polypropylene (PP) was then carried out, as a material with sorption properties, obtained through its dissolution and subsequent precipitation. The methodology was based on dissolution, with subsequent precipitation of ground, washed and dried up PP, in a Xylene solution on a 5% mass concentration, under a 135° C temperature, in a system with stirring and reflux of solvent. After the precipitation stage, through the addition of a non solvent, the obtained material was washed up with ethanol and filtered. The remaining solvent was evaporated under 50° C. The precipitate material was ground, presenting a particle diameter of 0,45mm and prepared for the adsorption tests in a methylene blue solution of known concentration. In this system 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g samples of PP were added. The influence of 10% NaOH material treatment concerning adsorption capacity was also rated. Comparative studies with activated charcoal were also carried out. Results showed that, although with smaller adsorption rates than activated charcoal, the proposed material removed the methylene blue solution. The activation of this material with NaOH rendered increase in this capacity. The same happened to the superficial area which was increased with the chemical treatment. The adsorbed material could be easily removed. When the samples were submitted to the oven under a temperature of 50° C, there was a coloring agent detachment through the adsorbent. This fact was pointed out as an



advantage of this material upon the regularly used, which adsorption is very hard. Tests with other solvents and non solvents should be carried out in order to verify their influence upon porosity features of the material. In addition, complementary tests to determine other features of the material should be carried out.

**Keywords:** plastic recycling, adsorbent, plastic waste.

## Lista de Figuras

Figura 1: Solubilização de Polímeros, mostrando seus dois estágios.....	16
Figura 2: Reação de Formação do Polipropileno.....	17
Figura 3: Mostra a taticidade do Polipropileno.....	18
Figura 4: Ciclo de vida do Plástico.....	19
Figura 5: Estrutura do Azul de Metileno.....	31
Figura 6: Planta Piloto de Reciclagem-UNISC.....	32
Figura 7: Sistema de Dissolução do Polipropileno.....	33
Figura 8: Material adsorvente obtido de Polipropileno pós consumo.....	37
Figura 9: Isoterma de Adsorção do Carvão Ativado Comercial.....	38
Figura 10: Tendência de Adsorção do Polipropileno dissolvido com Xileno .	38
Figura 11: Isoterma de Adsorção do Polipropileno dissolvido com Tolueno..	39
Figura 12: Isoterma de Adsorção do Polipropileno PP 0,45mm.....	40
Figura 13: Isoterma de Adsorção do Polipropileno 0,75mm.....	40
Figura 14: Isoterma de Adsorção do CAG.....	41
Figura 15: Isoterma de Adsorção em números percentuais que relacionam Carvão Ativado Pó e Granulado e Polipropileno pós consumo com ativação e sem ativação.....	42
Figura 16: Papel utilizado na filtração posterior ao ensaio de Adsorção de Azul de Metileno por Polipropileno .....	43
Figura 17: Papel utilizado na filtração posterior ao ensaio de Adsorção de Azul de Metileno por Polipropileno, uma hora apos ser colocada na estufa..	43
Figura 18: Antes e depois do papel utilizado na filtração posterior ao ensaio de Adsorção de Azul de Metileno por Polipropileno tratado.....	44
Figura 19: Histograma de distribuição do diâmetro de partícula do Polipropileno .....	46
Figura 20: Histograma de distribuição do diâmetro de partícula do Polipropileno tratado.....	47
Figura 21: Polipropileno pós consumo dissolvido (Aumento 10000 x).....	48
Figura 22: Polipropileno pós-consumo dissolvido (Aumento 5000 x).....	48
Figura 23: Polipropileno pós-consumo dissolvido (Aumento 2000 x).....	49

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Utilização específica de cada Adsorvente.....	28
Tabela 2: Área superficial e tamanho dos poros do Adsorvente.....	29
Tabela 3: Resultado dos testes de seleção de solvente.....	36

Tabela 4: Distribuição de Granulometria Polipropileno.....	45
Tabela 5: Distribuição de Granulometria Polipropileno Tratado.....	46

## SUMÁRIO

.....	25
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>

## Introdução

A explosão demográfica, a concentração urbana e o desenvolvimento tecnológico industrial que promovem o crescimento dos usos e consumos dos materiais poliméricos, em especial o plástico, podem também acarretar problemas ambientais a partir da geração de resíduo e principalmente da sua inadequada destinação. Os plásticos constituem cerca de 20% dos resíduos sólidos urbanos (RSU), quando analisado gravimetricamente, ocupando um grande volume nos lixões. (CEMPRE, 2007)

O Brasil, entretanto, ocupa colocação de destaque no cenário da reciclagem de plásticos no mundo, ficando apenas atrás dos países desenvolvidos da Europa, como a Alemanha. Neste país se recicla cerca de 80% de todo o material produzido. (OTERO, 2000)

Com a rentabilidade associada à indústria da reciclagem, esta prática está em ascensão, porém é necessário que esta seja realizada, empregando tecnologias modernas e ambientalmente adequada, para que não se torne uma simples transferência, ou prolongamento do problema.

A reciclagem é uma parte da política de gestão de resíduos sólidos, atualmente, considerada ideal. Através dela proporciona-se a minimização dos impactos causados pelos resíduos plásticos, provenientes dos resíduos sólidos urbanos. Entretanto se faz necessário investimento e pesquisa, para que seja possível agregar valor ao material reciclado.

Dentre as propostas tecnológicas para a reciclagem, a reciclagem mecânica é a opção geralmente utilizada por razões energéticas e ecológicas. Porém, é limitada quanto ao rompimento das cadeias poliméricas devido ao reprocesso, havendo perdas das propriedades mecânicas. (WIEBECK, 2004)

A proposta de estudo para o presente trabalho foi avaliar a possibilidade da obtenção de um produto oriundo de material reciclado que agregasse mais valor ao resíduo de plástico e que resultasse em um produto final com boas qualidades. Partiu-se então para a análise de uma aplicação inovadora para o Polipropileno (PP) pós-consumo, como material adsorvente, obtido através da dissolução e precipitação do resíduo.

Uma das utilizações de Polímeros como material adsorvente foi descrita por Yang (2005), sob forma de membranas. Neste a incapacidade de o Polipropileno reter gases, nos recipientes que são formados por este plástico, foi utilizada como motivação para o estudo, uma vez que remete para a existência de uma estrutura porosa obtida com este material. Este fato ocorre devido aos espaços vazios, presentes entre as cadeias formadas pelos monômeros. Yang, 2002 ressaltou que esta estrutura porosa pode ser alterada com dissolução e cristalização das moléculas poliméricas. Além deste trabalho, a utilização de polímeros em colunas de separação em fase sólida e em colunas para cromatografia em líquida de alta eficiência também são citadas na literatura, a utilização do sistema sol-gel na extração de substâncias por cromatografia, foi analisada e discutida por Kumar, 2008 onde são destacadas a eficiência do processo e a utilização de polímeros como adsorvente.

Considerando a área ambiental, a literatura reporta a tradição na utilização de adsorventes para o tratamento de águas residuais. O material mais utilizado para este fim é o carvão ativado, o qual é mencionado pelo seu notório poder de adsorção e por remover uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a ligação entre esses compostos e o carvão ativado é extremamente forte, fato que dificulta a sua revitalização. (Ali, 1998)

A possibilidade de transformar resíduos em insumos, através da reciclagem, que poderiam ser utilizados no tratamento de águas residuais, com capacidade adsortiva, a um custo energético e ambiental muito baixo, seria uma ótima forma de valorar um plástico pós-consumo.

# 1 Revisão Bibliográfica

## 1.1 Plásticos

O termo plástico vem do grego *plastikus*, que significa material adequado a moldagem. Os plásticos são polímeros ou macromoléculas que à temperatura ambiente são sólidos, mas quando aquecidos amolecem e são passíveis de serem moldados.

Polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição denominada monômeros, unidos por ligações covalentes. A palavra polímero deriva do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). A matéria prima para a produção de polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com apenas uma unidade de repetição. Considerando a estrutura química de cada monômero, há a divisão em três classes de polímeros: Plásticos, Borrachas e Fibras. (CANEVAROLO Jr., 2002)

Segundo Canevarolo Jr., 2002, os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico:

**Termorrígidos:** São polímeros que quando submetido a calor e pressão fluem adquirindo a forma do molde. Quando submetido novamente ao calor não sofrem mais influência, pois houve ligações cruzadas entre as cadeias solidificando-se.

**Elastômeros:** São polímeros que podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial.

**Fibras:** É um termoplástico orientado (com um sentido longitudinal dito eixo principal da fibra).

**Termoplásticos:** É um material polimérico sólido a temperatura ambiente, que sob efeito de temperatura e pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nessas condições. Após a eliminação da temperatura e pressão assumem a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo.

Alguns termoplásticos mais conhecidos são o Polipropileno (PP), Polietileno (PE), Polietileno Tereftalato (PET), Policloreto de Vinila (PVC) e Poliestireno (PS) entre outros. Possuem baixa densidade, são isolantes térmicos e elétricos, resistem a impacto e possuem baixo custo sendo dessa forma altamente utilizáveis. Os principais tipos de

processamento desses polímeros são: extrusão, sopro, injeção, prensagem e rotomoldagem. (MANO, 2001)

A solubilização de plásticos é um processo físico, portanto reversível, ou seja, não altera a estrutura química na cadeia polimérica. A solubilização é um processo lento e corre em dois estágios como pode ser visto na Figura 1.

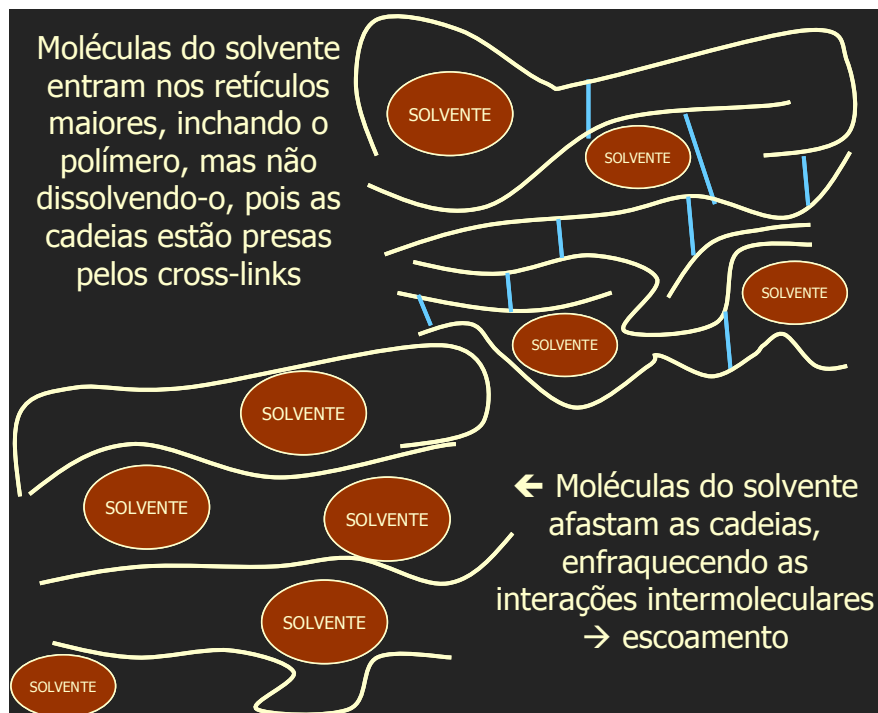


Figura 1: Solubilização de Polímeros, mostrando seus dois estágios.

Fonte: Adaptado de ([www.cetsam/senai.com.br](http://www.cetsam/senai.com.br))

O polímero sólido em contato com o solvente tende a inchar, por meio da difusão das moléculas do solvente para dentro da massa polimérica, formando assim um gel. Esta interação poderá não ocorrer se as moléculas do polímero e do solvente forem muito diferentes.

Na segunda etapa, a entrada de mais solvente leva à desintegração do gel inchado, obtendo assim a solução verdadeira, sem que ocorra a destruição das cadeias, apenas a separação entre elas.

A cristalização de polímeros baseia-se na diferença de solubilidade das impurezas em relação ao produto a cristalizar. Esta técnica é muito utilizada na purificação de substâncias. A formação de perfeitos cristais exige ausência de vibrações e de variações



bruscas de temperatura. Quanto a pureza química os grandes cristais retêm líquido no seu interior, enquanto que cristais muito pequenos adsorvem impurezas, portanto tais extremos devem ser evitados.

## 1.2 Polipropileno (PP)

O PP é um material termoplástico com propriedades mecânicas moderadas, boa resistência química, é orientável OPP (polipropileno orientável) ou BOPP (polipropileno bio-orientável). Pode ser produzido por poliadção em lama em presença de catalisador Ziegler-Natta, solvente heptano a 60°C e 20 psi. Este método produz o PP altamente isotático (Figura 2), tem alta cristalinidade, como polímero apolar e de Tm elevada, resistente a radiações eletromagnéticas na faixa das microondas. Por ter surgido mais tarde que outros polímeros, ele substituiu outros materiais em diversas aplicações. A baixa densidade, baixo custo e a facilidade de moldagem vêm propiciando o crescimento do uso do PP na indústria, principalmente automobilística. (MANO, 1999)

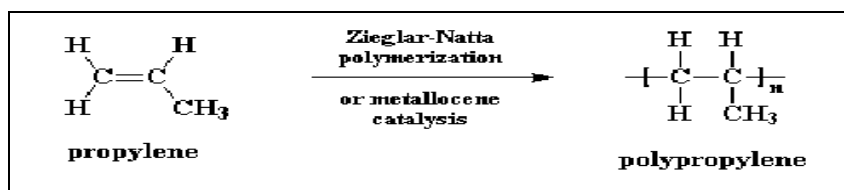
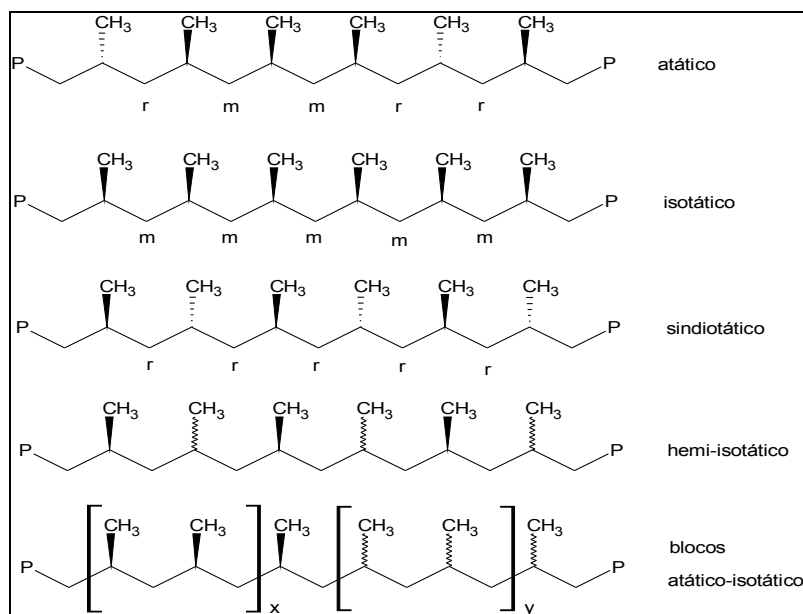


Figura 2: Reação de Formação do PP.

Fonte: MANO, 2001

FIGURA3: Mostra a taticidade do PP



Fonte: MANO, 2001

Segundo MANO,2001 a reciclagem do PP pode ser por queima ou reutilização. Densidade é de 0,900g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão 150 °C, boa resistência a óleos e gorduras, acumula eletricidade estática e tem a propriedade da flexibilidade e resistência a fadiga.

### 1.3 Reciclagem de Plásticos

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), ou popularmente conhecidos como lixo, produzidos no Brasil podem possuir até 10% de plástico na sua constituição gravimétrica, esta composição é variável conforme o local e a renda dos habitantes. São produtos como os plásticos e vidros que possui um considerável volume, portanto ocupam um espaço enorme nas áreas de disposição final dos resíduos. (CEMPRE, 2007)

Os plásticos são derivados de petróleo, produto que no Brasil 60% é importado. Sendo que a reciclagem deste material exige apenas 10% da energia utilizada no processo primário. (www.cetsam/senai.com.br)

Embora economicamente vantajoso apenas 15% dos plásticos produzidos no Brasil são reciclados. Um dos empecilhos é a grande variedade de plásticos, o que torna de suma importância os sistemas de segregação dos plásticos. Os plásticos que possuem uma maior taxa de reciclagem são: Polietileno Tereftalato (PET), Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Policloreto de Vinila (PVC) e Polipropileno (PP).

A fabricação de plástico reciclado economiza 70% da energia, considerando todo o processo desde a exploração da matéria prima até a formação do produto final. Desta forma a reciclagem pode ser entendida como uma solução para as oscilações dos mercados que abastece as indústrias e como preservação de recursos naturais de origem fóssil, inclusive reduzindo o custo da matéria prima e transporte das mesmas. (www.cetsam/senai.com.br)

O ciclo de produção, consumo e disposição e reciclagem dos plásticos pode ser conhecido na Figura 4.

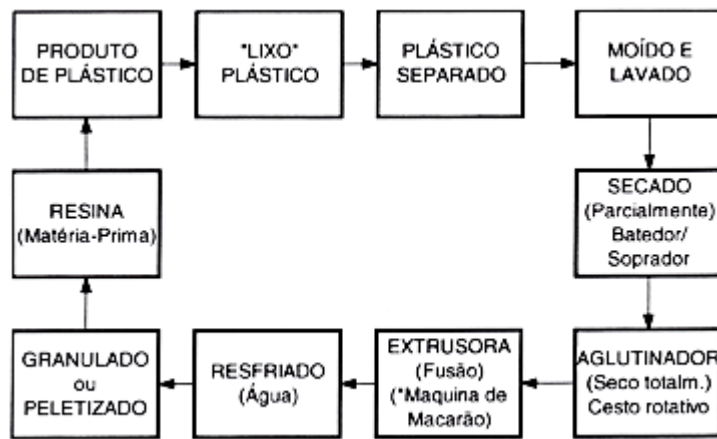


Figura 4: Ciclo de vida do Plástico  
Fonte: www.cempre.com.br

Os processos de reciclagem de plásticos podem ser subdividido em três grandes grupos a partir da natureza da operação e das características dos produtos obtidos. Assim sendo, encontram-se como formas de reciclagem a reciclagem química, a reciclagem mecânica e a reciclagem energética.

A reciclagem química ou terciária consiste na despolimerização das cadeias do polímero pela ação de solventes (clivagem solvolítica). Neste processo podem-se obter oligômeros de diferentes massas molares ou, quando a reação de despolimerização é levada ao limite, monômeros, que podem ser purificados possibilitando o retorno às matérias-primas originais, usadas novamente para a fabricação do mesmo produto. Quando a reação de despolimerização não é levada ao limite, a estrutura do material obtida na despolimerização pode ser variada em função do tempo e das condições de reação. A determinação da estrutura e das propriedades do material quimicamente modificado é fundamental para definir as suas diferentes possibilidades de aplicação.

(YANG, 2006; MANSOUR, 2002).

A grande vantagem desta reciclagem em detrimento a reciclagem mecânica está na qualidade do material obtido, não havendo grandes problemas com a contaminação dos resíduos. Entretanto as usinas de reciclagem química requerem tecnologias específicas e dispendiosas, utilizam uma considerável carga de solventes orgânicos, que podem ser totalmente recuperáveis. (MANSOUR, 2002)

Yang (2006) define que a reciclagem química tem como principal característica o reprocessamento dos plásticos, transformando-os em petroquímicos. Seu objetivo principal é a reutilização dos plásticos como produtos químicos ou na produção de plásticos novamente, eliminando possíveis contaminações que sejam indesejáveis. Alguns processos que merecem maior destaque.

A reciclagem mecânica consiste na conversão do resíduo pós-consumo descartada, em grânulos (PELLETS), para posterior utilização. Para chegar no pellet são necessários alguns passos, como: separação e limpeza dos plásticos, posteriormente os plásticos são triturados esta etapa é conhecida como a formação do *flake*. Na etapa seguinte ocorre a aglutinação que auxilia no processo de secagem, mas principalmente reduz o volume do *flake*, o atrito dos fragmentos com as paredes do equipamento eleva a temperatura o que favorece o aparecimento de uma massa plástica. Na extrusão do *flake*, a massa plástica é fundida, homogeneizando o plástico que será carregado até o cabeçote por uma rosca sem fim. No cabeçote encontra-se a forma que irá modelar o espaguete que será picotado havendo a formação dos pellets. Este tipo de reciclagem é a mais utilizada, por ser menos dispendiosa e uma tecnologia mais conhecida. Porém apresenta problemas quanto a quebras de cadeias devido ao aquecimento no reprocesso, o que ocasiona perdas das propriedades mecânicas.

Na reciclagem energética o objetivo é a queima do plástico em incineradores especiais gerando calor, que pode ser utilizado como energia térmica ou transformado em energia elétrica, em virtude do alto poder calorífico dos plásticos. Entretanto existe, nesse caso, um grande inconveniente, pois a queima do plástico gera gases de alta toxicidade, contaminando o meio ambiente, o que exige que os incineradores sejam dotados de filtros especiais o que eleva o custo desse processo.

#### **1.4 Adsorção**

No processo de adsorção um ou mais componentes são adsorvidos na superfície do adsorvente sólido. Sendo este um fenômeno de superfície. Em processos industriais, o adsorvente geralmente é na forma de pequenas partículas fixadas em um leito. Um fluido passa pelo leito de adsorção, onde componentes deste fluido são fixados. Quando há saturação do leito o fluxo do fluido é interrompido e o adsorvente recuperado, por processo de dessorção. (REYNOLDS, 1996)

A adsorção para fase líquida pode ser usada para a remoção de compostos orgânicos presentes na água, coloração entre outras. Para a fase gasosa podem-se remover gases de hidrocarboneto, compostos de enxofre, solventes e odores do ar. (GEANKOPOLIS, 2003)

Adsorção é a penetração de substâncias que são coletadas e adsorvidas nos poros da superfície do adsorvente. O fenômeno de carregamento da superfície chama-se sorção. A adsorção pode ser física, por poros, e química, por forças de van der Waals.

O processo físico é primário e reversível, um exemplo de adsorvente físico é o carvão ativado. Ele possui um grande número de capilares nas suas partículas. A superfície passível de adsorção inclui a superfície dos poros adicionada à superfície externa da partícula. (FOUST, 1980)

O processo químico é quando as forças intra-moleculares de atração entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças intra-moleculares entre o soluto e o solvente, o soluto será adsorvido na superfície do adsorvente. A reação química ocorre entre o sólido e o soluto adsorvido, sendo este processo geralmente irreversível. A adsorção química, não muito comum, quando ocorre é muito difícil de ser revertida. (WEBER, 1972)

A adsorção facilita trocas iônicas que podem ser de muita importância no ciclo geoquímico dos elementos envolvidos e, também, em aplicações industriais e laboratoriais. Este fenômeno pode ser essencialmente físico ou químico e, se há reação, esta pode ser catalítica ou não-catalítica. O adsorvente físico mais importante é o carvão ativo, que é, sobretudo, eficaz em torno ou no ponto de ebulição do produto a ser retido SENDO utilizado para combater odores, notadamente de solventes orgânicos (GEANKOPOLIS, 2003).

Segundo GEANKOPOLIS, 2003 na literatura estão descritas três etapas definidas e consecutivas na adsorção de moléculas por adsorventes porosos. A primeira é o

transporte do adsorvato até a superfície externa do adsorvente (transporte na camada limite hidrodinâmica). A segunda é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente, e a terceira etapa é a adsorção do soluto nas paredes internas do adsorvente.

Transporte por processos de difusão molecular ocorre quando o adsorvato da camada limite se transfere até a superfície externa do adsorvente (mecanismo de transferência externa de massa), uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior. Este transporte intraparticular pode se dar através de difusão molecular, ao longo dos vazios internos da partícula como, também, por difusão através da superfície interna do adsorvente (mecanismos de transferência interna de massa, ou por difusão superficial ou difusão porosa).

Após o encontro de um sítio de adsorção vazio, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Como, via de regra, o processo de adsorção física ou química é muito rápido, algumas etapas citadas anteriormente será a etapa limitante no processo.

A diminuição da taxa da tensão interfacial por meios de produtos químicos, prova que a etapa de adsorção não é a determinante na cinética da adsorção, mas sim os transportes de massa, muito mais lenta, controlam a taxa global de adsorção, no carvão ativado. A importância relativa do transporte na camada limite e da difusão interna depende das características do adsorvato e do adsorvente. Se a difusão interna é a etapa determinante na cinética da reação, logo o tamanho da molécula pode afetar a taxa total de adsorção. Quanto maior a molécula, menores a velocidade e conseqüentemente menor a taxa de adsorção. O sistema controlado por transporte na camada limite, a agitação e turbulência, na fase fluida, são benéficas. (MORRIS, 1963)

Na avaliação da adsorção, as características do material a ser adsorvido são de grande importância na definição do mecanismo da operação. A agregação de corantes catiônicos em material adsorvente não pode ser atribuída a um tipo específico de interação. Existe a contribuição de efeitos devido a força do tipo de van der Waals, ligações de hidrogênio intermoleculares e interações de elétrons pi, sendo na maioria das vezes difícil avaliar a contribuição individual de cada uma dessas interações. Os espectros eletrônicos dos corantes catiônicos em solução ácida mudam devido a

protonação. O azul de metileno, por exemplo, em solução ácida se reduz perdendo cor e apresenta uma banda de adsorção intensa na região de 765nm referente ao monômero protonado, acompanhada de outra banda de menor intensidade por volta de 680nm. (KUBOTA, 2002)

## 1.5 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma função matemática que representa a quantidade de material adsorvido, no adsorvente, em função das características do soluto e do adsorvente, a determinada temperatura e concentração do soluto. A importância da isoterma está no entendimento do mecanismo que rege a reação bem como subterfúgios para dimensionamento de uma coluna ou sistema de purificação ao qual o adsorvente irá participar. (YANG, 2006)

Quando um adsorvente sólido é submetido a uma solução, as moléculas do soluto desta solução se transferem da fase líquida para a sólida. Este fenômeno ocorre até que o equilíbrio dinâmico seja atingido, entre o soluto que permanece em solução e o soluto adsorvido na superfície adsorvente. Os dados deste equilíbrio são geralmente representados por uma isoterma de adsorção, que confronta a quantidade adsorvida por unidade de massa do sólido. As isotermas de adsorção são formas de avaliar quantitativamente a adsorção, a capacidade do adsorvente e com que força o adsorvato se liga no adsorvente. (SALEHIZADEH, 2003)

Vários modelos de isotermas de adsorção foram testados e descritos pela comunidade científica, porém os mais empregados são o de Langmuir, Freundlich e BET.

Segundo Eckenfelder, 1989 o modelo desenvolvido por Langmuir admite que a adsorção seja limitada a uma única camada de moléculas de soluto, a energia de adsorção permanece constante, não havendo migração das moléculas adsorvidas na superfície. A expressão que representa o modelo pode ser vista na equação 1:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde:  $C_e$  = a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_e$  = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )  $q_m$  = quantidade máxima de soluto

adsorvido para uma monocamada completa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  = constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou constante de Langmuir.

A forma dessa isoterma é avaliada pelo Fator de Separação adimensional  $R_L$ , como definido na Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{ref}} \quad (2)$$

onde:  $C_{ref}$  é qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida ( $\text{mg}_{\text{adsorbato}} \text{L}_{\text{solução}}^{-1}$ ).

Para uma adsorção favorável os valores de  $R_L$  devem estar entre 0 e 1 ( $0 < R_L < 1$ ), enquanto  $R_L > 1$  representa uma adsorção desfavorável. Por outro lado,  $R_L = 1$  representa uma adsorção linear e para  $R_L = 0$  o processo de adsorção é irreversível.

Outro modelo de isoterma freqüentemente aplicada é o modelo de Freundlich, considerado empírico. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada.

O modelo de Freundlich não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida ir até o infinito quando a concentração aumenta. É aplicada somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) onde ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo.

Esta isoterma pode ser representada pela Equação 3.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_F$  e  $n$  são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

O expoente  $n$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Para uma adsorção favorável o  $n$  deve cumprir a condição  $0 < n < 1$ .



(ECKENFELDER, 1989)

Já a isoterma de BET é bastante utilizada na caracterização de carvão ativado, para caracterização da área superficial. (RUTHVEN, 1984)

Esta isoterma foi amplamente desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller, 1936, sendo este modelo aplicado em adsorção de camadas múltiplas. Como pode ser visto na equação 4.

$$Q_e = \frac{q_o \cdot b \cdot C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left[ 1 + (b - 1) \cdot \frac{C_{eq}}{C_s} \right]} \quad (4)$$

onde que  $Q_e$  e  $q_o$  têm o mesmo significado que  $a$  de Langmuir,  $b$  está relacionado com a saturação em todas as camadas,  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio no fluido e  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

## 1.6 Tipos de Materiais Adsorventes

Geralmente os adsorventes são pequenos, em *pellets*, ou granulados. A estrutura do adsorvente é extremamente porosa, sendo que 50% do volume total da partícula são poros. (GEANKOPOLIS, 2003)

A utilização de plásticos como adsorventes sob forma de membranas já foi descrito na literatura, As membranas podem ser descritas como barreiras semipermeáveis, ou seja, determinados componentes conseguem passar esta barreira enquanto outros são retidos pela membrana. A intenção do trabalho de pesquisa em Membrana é desenvolver as membranas sofisticadas e oferecer soluções tailor-made para problemas diversos da separação. O desenvolvimento é baseado principalmente em dois métodos fundamentais: separação induzida solvente da fase e separação térmica induzida da fase. A variação da morfologia da membrana e da estrutura do poro é possível pelo controle termodinâmico (concentração, composição) e cinético (temperatura, tempo de residência). (ACCUREL, 2007)

Segundo Liu, 2007, alguns polímeros podem adsorver substâncias como fenol e cresol, os principais responsáveis são:

- área superficial;
- tamanho do poro;

- grupos oxigenados, que foram adicionados durante o tratamento químico;

A cinética de adsorção pode ser explicada pelo modelo de Freundlich. A utilização de polímeros especialmente os que possuam estrutura reticulada (crosslinked), são considerados os melhores materiais para a remoção de fenol, um pré-tratamento com metanol acetona pode melhorar esses resultados. Bai, 2007, discutiu a utilização de Polidivinil Benzeno como adsorvente, a sua estrutura reticulada e a monodispersão dos poros foram preparados por destilação e precipitação dos polímeros. A utilização de um co-solvente ou um sistema de solventes Acetonitrila/tolueno foi à chave para a formação da monodispersão dos poros. Estas moléculas possuem uma considerável área superficial livre e alta porosidade sendo ideais para aplicação de separação seletiva.

A utilização de carvão proveniente de PET foi descrita por Parra, 2004, onde se realizou a pirólise e subsequentemente a ativação do PET, em específico. O material obtido apresentou capacidade de adsorção para fenol e PAHs em soluções aquosas. A ativação de carvão de PET pode ser realizada, por via química avaliando o tempo de exposição, temperatura e impregnação. Também a ativação por HNO<sub>3</sub> com subsequente tratamento térmico a 700°C, controlando o pH do meio reacional, o carvão de PET pode adsorver gás hidrogênio. (LÁSZLÓ, 2004) Em testes de sorção e dessorção realizados o carvão PET demonstrou capacidade de carregamento. (PARRA, 2004) Várias técnicas foram utilizadas para descrever o comportamento do carvão ativado proveniente da pirólise do PET, demonstrando que sua superfície é polar o suficiente para adsorver fenol em solução aquosa, assemelhando-se ao comercial. (LÁSZLÓ, 1998)

Quanto à propriedade de adsorção dos polímeros, deve-se observar o tamanho dos poros e o caráter hidrofílico/hidrofóbico. (LÁSZLÓ, 2000) Este carvão ativado pode, quando ativado quimicamente por KOH, capturar CO<sub>2</sub>, reduzindo o volume de resíduos e proporcionando o desenvolvimento de um novo material. (ARENILLAS, 2005) Para a adsorção de fenóis se destaca a influência do pH, sendo ele que rege o mecanismo de adsorção. (LÁSZLÓ e SZÜCS, 2000)

Outros materiais que foram utilizados para a produção de carvão ativado: a lama de secagem proveniente do tratamento de esgoto urbano, onde a descrição do comportamento do material foi descrito pela isoterma de Freundlich. (ROZADA, 2005)

O carvão ativado é uma espécie de carbono de forma amorfo, que recebe tratamento químico, para aumentar o seu poder de adsorção.

A ativação fornece ao carvão grupos funcionais oxigenados que garante um aumento significativo dessa propriedade.

Este material é amplamente utilizado no tratamento e purificação de efluentes, em etapa de remediação posterior ao tratamento biológico. (O'BRIEN, 1997)

As propriedades físicas do carvão ativado dependem dele estar sendo utilizada na forma de carvão ativo em pó (CAP), utilizado quando se tem fase líquida, ou na forma granular, utilizado para o adsorbato na fase gasosa. Para o CAP as propriedades mais importantes são filtrabilidade e densidade, enquanto na fase granular são a dureza e o tamanho da partícula. A distribuição de tamanhos de poros e as atividades químicas superficiais dos diversos tipos de carvão são bastante dependentes de sua origem (coque de petróleo, carvão vegetal, carvão betuminoso, lígnea, etc.) O carvão ativado pode apresentar caráter ácido ou básico, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de manufatura do carvão e da temperatura na qual se processa a oxidação. Um carvão ácido apresenta comportamento ácido, ou seja, ela adsorve bases, tendo pouca afinidade com substâncias ácidas, enquanto o carvão básico adsorve substâncias ácidas. (DI BERNARDO, 2003)

Os tratamentos de ativação do carvão são descritos na literatura sob dois aspectos, podem ser térmicos ou químicos. A ativação do carvão proveniente de PET foi submetido a uma solução ácida (ácido sulfúrico concentrado) e posterior aquecimento de 65-70°C. Após o aquecimento a amostra foi lavada e seca a 110°C (SYCH, 2005). Os efeitos da ativação via ácido sulfúrico em complemento com o tratamento térmico, podem aumentar significativamente a capacidade de adsorção do material adsorvente. (SHALABY, 2006)

O tratamento químico por via básica foi descrito por Feng-Chin-Wu, 2005 submetendo as amostras de carvão ativado a uma solução concentrada de NaOH, com posterior secagem a 110°C. Entretanto houve estudos que submeteram as amostras ao NaOH sob ultra-som, o que conferiu uma maximização do poder adsorvente do material. Quando se trabalha com materiais que não foram produzidos por um processo de pirólise é importante evitar tratamentos térmicos com temperaturas muito elevadas, pois no caso dos plásticos pode haver perda de massa e quebras de cadeias carbônicas, o que pode danificar a eficiência do adsorvente. (SAYAN, 2005)

A adsorção geralmente é um processo reversível, exceto nos casos de adsorção química. Contudo a sua viabilidade técnica depende de alguns fatores, como quantidade e o tipo de adsorvente utilizado, bem como o adsorvato, principalmente nos casos onde este possuir valor de mercado elevado. Nos casos onde a regeneração do adsorvente não é viável, o mais favorável é a disposição em aterros específicos. Entretanto em sistemas mais robustos onde se utiliza grandes quantidades de adsorvente e os usos dos sub-produtos, que não sejam comprometidos com a perda da capacidade de adsorção, perda de adsorvente, nestes casos a regeneração se faz viável.

A regeneração térmica é a mais utilizada na remoção de compostos orgânicos, que sejam voláteis, instáveis e refratários. (O'BRIEN, 1987)

A regeneração do carvão PET pode ser realizada por vários métodos sendo que tecnologias mais modernas estão utilizando microondas de 2450 MHz. Em comparação a regeneração, por microondas e fornalha elétrica, foi verificada que o sistema de microondas é mais simples e demanda menos energia e tempo do que a fornalha elétrica. Sendo que a capacidade de reutilização desse material foi perdida após seis ciclos. (SHALABY, 2006)

Existe uma vasta gama de adsorventes a venda no mercado, dentre eles a sílica, alumina ativada, o carvão etc. como pode ser visto na Tabela 1.

Adsorvente	Aplicação
Sílica Gel	Purificação de Gases, remoção de umidade e refino de derivados do petróleo.
Carvão Ativado	Adsorção de orgânicos, gases e purificações de H <sub>2</sub> O
Polímeros	Adsorção de solutos polares em soluções aquosas.
Alumina Ativada	Remoção de contaminantes, desidratação de gases e líquidos.

Fonte: Transcrita de Queiros, 2006.

Considerando que para produção de carvão ativado são necessário projetos de alto investimento envolvendo ativação física a elevadas temperaturas e pressão gerando um enorme consumo energético. O carvão é obtido, geralmente, pela decomposição térmica de carbonácios (como: madeira, endocarpo do coco, ossos de animais, turfa etc.), em seguida ativados com CO<sub>2</sub>, vapor de água e elevadas temperaturas (700-1000°C). O carvão ativado é caracterizado pela sua enorme área superficial que varia de 600-1200m<sup>2</sup>/g. Sua aplicação na indústria vai desde purificação de água até refino de produtos derivados do petróleo devido a suas propriedades hidrofóbicas e organofílicas. Pode ser encontrado no mercado em forma de granulo ou pó que varia de 0,1-12 mm, com 50/60% de porosidade e densidade média 0,45-0,85 t/m<sup>3</sup>. As características dos principais adsorventes podem ser encontradas na Tabela 2 (CARVALHO, 2006)

Tabela 2: Área superficial e tamanho dos poros dos Adsorventes

Adsorvente	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro do Poro (A)
Carvão Ativado	600-1200	20-5000

Sílica Gel	600-800	20-50
Alumina Ativada	200-500	20-140
Poliestireno	914	5,8

Fonte: Transcrita de Queiros, 2006.

A possibilidade de utilização de um material considerado resíduo, na obtenção de um material adsorvente, além de agregar valor ao produto, pode apresentar outras vantagens.

O custo de uma tonelada de polipropileno limpo pós consumo custa R\$ 900,00, considerando que o método utilizado neste trabalho utiliza um valor muito próximo de 100% de conversão de plástico em material poroso, todos os solventes são reciclados e reutilizados, dessa forma, com a possibilidade de lucratividade com a reciclagem via solubilização/ precipitação, podemos estar encontrando um lucro não somente ambiental, mas também econômico. Para analisarmos a viabilidade e os ganhos ambientais da tecnologia desenvolvida são necessários estudos envolvendo a análise do ciclo de vida deste material, onde nos estaríamos atuando na modificação deste ciclo, agregando valor a um produto que estaria soterrado nos lixões, desta forma aumentamos o ciclo deste produto onde ele pode ser reincerido várias vezes.

Na literatura está reportado que há um consumo de apenas 10% de energia para a reciclagem de plásticos em relação à produção dos mesmos. Todos os nossos testes foram realizados em esfera de bancada, para uma análise detalhada dos custos seria necessário uma produção ou simulação computacional, em escala no mínimo semi-industrial. ([www.cetsam/senai.com.br](http://www.cetsam/senai.com.br))

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Delineamento da Pesquisa

Os ensaios experimentais de dissolução/precipitação e adsorção foram conduzidos em esfera de bancada, nos laboratórios de Polímeros e Embalagens Recicladas (LAPER) e Laboratório de Tratamento de Resíduos Sólidos. Exceto a parte referente ao processamento do flake, que foi realizado na planta piloto de reciclagem, todos os situados na UNISC.

Este trabalho foi constituído das seguintes etapas:

- Reciclagem do PP (preparação do Flake);
- Seleção de solvente para dissolução de PP;
- Dissolução do Flake de PP;
- Preparação, caracterização e utilização do material reciclado com adsorvente.

### 2.2 Materiais e Reagentes:

Os materiais e reagentes utilizados nesse trabalho foram os seguintes: xileno (Quimex), tolueno PA (Nuclear), hidróxido de sódio (F. Maia), , bombonas plásticas de 20 L de Polipropileno, garrafas de PP e álcool metílico absoluto (F. Maia). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

A amostragem

Polipropileno (PP) - garrafas plásticas de água mineral sem gás de PP e bombonas de 20L de PP, na proporção garrafas/bombonas 20L 9/1, sendo que 90% desse material reciclado foram oriundos do projeto de coleta seletiva no campus UNISC.

Os ensaios de adsorção foram realizados com um corante da classe das

fenantioazinas, o azul de metileno, é um corante catiônico solúvel em água ou álcool, polar e sua fórmula está representada na Figura 5.

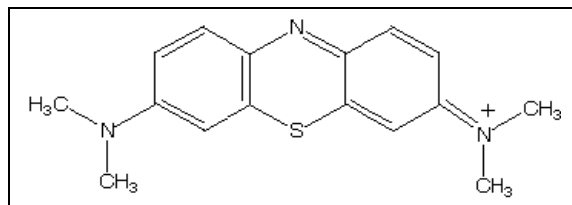


Figura 5: Fórmula estrutural do Azul de Metileno

Fonte: KUBOTA, 2002

### 2.3 Preparação do Flake - Reciclagem Mecânica-

Os plásticos utilizados foram recebidos e doados pelo projeto de coleta seletiva no Campus-UNISC. Os resíduos foram segregados e limpos (retirada de rótulos) manualmente. Posterior à segregação e limpeza, os mesmos foram segmentados em grupos de PEAD, PS, PP, PVC entre outros. Foram separadas garrafas de polipropileno, antes utilizadas com recipiente para comercialização de água mineral sem gás. Na Planta Piloto de Reciclagem-UNISC os plásticos foram triturados, em um triturador mecânico (Mecanofar – MF 300), após foram lavados, no sistema de lavagem (RS-Equipamentos), da planta de reciclagem com capacidade de 30L, com uma solução de NaOH 2%. A secagem foi realizada nos secadores a ar. Após essa etapa foi eliminada a umidade em estufa a 50°C, durante 24h. Após foi obtido o *Flake*. As etapas realizadas no procedimento da reciclagem adotada podem ser visto na Figura 6



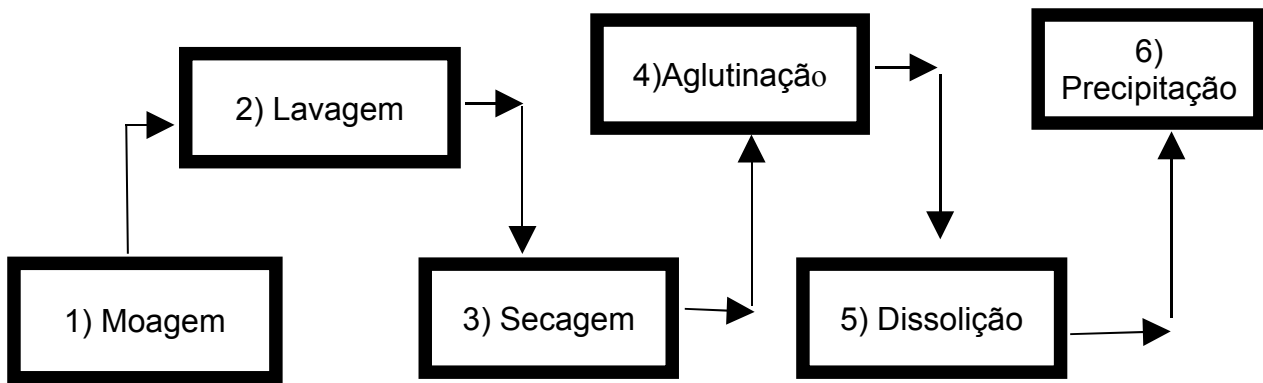


FIGURA 6: PLANTA PILOTO DE RECICLAGEM-UNISC

#### 2.4 Seleção de Solventes e Método de obtenção do adsorvente

Foram realizados testes para a dissolução do PP, para adaptação da técnica, onde foi encontrado uma proporção ótima de 95% de solvente e 5% PP, em um sistema fechado sob aquecimento, refluxo de solvente e agitação constante. Para estas proporções foram testados xileno e tolueno até a possível dissolução.

Para a realização dissolução foi montado um sistema com agitação e aquecimento, onde foi utilizado banho de areia, balão de três bocas acoplado a um condensador de refluxo conforme mostra a Figura 7 a seguir. Foram realizados testes para os solventes orgânicos xileno e tolueno.

O material obtido passou a ser chamado de ADS-PP, ou seja, adsorvente de PP.



Figura 7: Sistema de Dissolução do PP.

Para a obtenção do adsorvente foram reservados 5 gramas do material que foram introduzidas no sistema e adicionadas os 95mL de solvente orgânico. A dissolução completa levou em torno de 5 horas, sob aquecimento e agitação constante, em um sistema fechado de refluxo de solvente. Após a dissolução foi adicionado à solução o metanol, para a precipitação do polímero. O polímero precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com metanol. Os solventes excedentes desse processo foram totalmente recuperados por roto-evaporador, podendo assim ser reciclado para reutilização em novos processos.

## 2.5 Ensaio de Adsorção

### 2.5.1 Ensaio preliminar comparativo de PP pós-consumo e carvão ativado como adsorvente

Foram realizados primeiramente testes iniciais, onde foi avaliada a capacidade adsorvente do PP adsorvente, bem como qual o solvente, Xileno ou Tolueno, que traria melhor

resultado. O procedimento analítico teve como parâmetro os índices de adsorção do carvão ativado. Antes de começar o teste, foi confeccionada uma curva analítica com concentrações conhecidas de azul de metileno (0; 5; 10; 15 mg/L) e mediu-se a sua absorvância em 580 nm. Para o teste das amostras foi utilizado um método, onde 500mL de solução de azul de metileno de concentração conhecida ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi submetida à agitação de 15 min no Jar Test com rotação de 94rpm. Para este teste foram adicionados 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g; de carvão ativado para parâmetro e de PP reciclado dissolvido com Xileno e Tolueno. Após o tempo determinado, alíquotas dessas amostras foram coletadas e analisadas no espectrofotômetro e tabuladas, para a confecção dos gráficos de adsorção, onde será analisado o valor de X/M (capacidade de carregamento de um adsorvente) em relação a sua CE (concentração de equilíbrio).

### **2.5.2 Verificação da influência da granulometria na adsorção**

Este ensaio foi realizado como intuito de verificar qual seria a melhor granulometria das amostras para o processo de adsorção.

Inicialmente foi realizado o teste de granulometria num sistema de peneiras Marconi (um sistema constituído de seis peneiras que devem ser previamente selecionadas conforme o material utilizado, sob um equipamento vibratório) para a caracterização das amostras. Foram utilizadas 200g de amostra que permaneceram no sistema por 15 min. Após este tempo foi pesado o material contido em cada peneira. Este teste foi realizado meramente para a separação dos finos contido no material, para avaliar em um teste posterior se diferentes granulometria modificariam significativamente a capacidade de adsorção.

Para estes ensaios, o material adsorvente (1g), nas duas frações em que o material foi separado, foi adicionado a 500ml de uma solução de azul de metileno ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e colocado no jar test, As amostras foram submetidas a uma agitação constante de 94rpm durante 15 min, alíquotas dessas amostras foram coletadas e analisadas no espectrofotômetro a 580nm. Ensaio comparativo com carvão ativado em pó foi também executado nas mesmas condições já citadas. Os dados obtidos serão analisados comparando o X/M (taxa de carregamento) em relação ao tempo de permanência em contato com o Azul de Metileno.

### **2.5.3 Verificação da capacidade de adsorção**

Nestes ensaios foi utilizado o diâmetro de partícula de 0,45mm para o PP o qual, passou a ser triturado no moinho de bolas por 15 min, até atingir esta granulometria. Aqui foi utilizado um método, onde 50mL de solução de azul de metileno de concentração conhecida ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi submetida à agitação de 15 min no Jar Test com rotação de 94rpm. Neste sistema foram adicionados 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g de amostras de PP 0,45mm pós consumo com e sem tratamento de ativação (tratamento com NaOH 10% e posterior aquecimento a  $50^{\circ}\text{C}$  por 1 hora), foi realizado tratamento químico ao ADS-PP para fins comparativos em relação ao carvão ativado.

## **2.6 Avaliação da Área Superficial**

Neste ensaio as amostras foram submetidas ao gás nitrogênio, sob temperatura de 77,35K, utilizando o equipamento Quantachrome Instruments, no LACER - PPGEM -UFRGS. O tamanho da área superficial é relacionado com o tamanho da molécula do Nitrogênio multiplicado pela quantidade adsorvida.

## **2.7 Distribuição Granulométrica**

Este teste foi realizado no LACER-UFRGS, com o equipamento CILAS 1180 LIQUID, que tem a capacidade de detectar a distribuição granulométrica de 0,04-2500 micras e a segregação em até cem classes. O líquido utilizado foi o álcool isopropílico. Os resultados são apresentados sob forma de um histograma com densidade de classes.

## **2.8 Caracterização Superficial**

Os ensaios de MEV foram realizados no centro de Microscopia da ULBRA, com aumentos de 2000x, 5000x e 10000x sob 20 KV. Foram analisadas amostras de polipropileno pós-consumo reciclado (dissolvido e precipitado).

### 3 Análise e Discussão dos Resultados

#### 3.1 Seleção de solvente

O procedimento da dissolução do solvente, como meio de reciclagem, tem como objetivo melhorar a homogeneidade dos produtos no processo de reciclagem. A dissolução/precipitação pode ser utilizada também como um método de purificação, o que no futuro poderia possibilitar uma ampliação nos usos dos materiais reciclados.

Como pode ser observado na Tabela 3 o solvente que obteve um melhor desempenho na dissolução de PP foi o xileno.

TABELA 3: Resultado dos testes de seleção de solvente;

Solvente	PP	Dissolução
Xileno	5 horas	Total
Tolueno	10 horas	Parcial

Salienta-se que para que a dissolução de PP seja facilitada é necessário aquecimento (135°C p/ xileno), com agitação e refluxo de solvente. (POULAKIS, 1996). Os solventes que tiveram uma dissolução facilitada foram xileno e tolueno. Sendo que o xileno a dissolução ocorreu em um menor tempo, o que economicamente o tornou preferencial economicamente.

#### 3.2 Obtenção do adsorvente

Após a dissolução do PP em xileno, conforme citado anteriormente, o adsorvente foi obtido através da precipitação pela adição do não solvente etanol/metanol. Quanto à precipitação desse polímero, pode ser utilizado como anti-solvente metanol/etanol, sendo que formam uma massa plástica mais homogênea. (PAPPA, 2001) O material obtido foi

lavado com etanol e filtrado o solvente restante foi evaporado a 50°C. A Figura 8 mostra o material utilizado nos ensaios de adsorção.



Figura 8: Material adsorvente obtido de PP pós consumo.

### 3.3 Verificação preliminar de adsorção: Comparação Carvão e Polipropileno

De posse dos resultados da curva de analítica que está representada na Figura 10 podemos encontrar a equação da reta  $R^2$  e dessa forma calcular a concentração de equilíbrio (CE) das amostras de carvão ativado, ADS-PP/XIL (dissolvido com Xileno) e ADS-PP/TOL (dissolvido com Tolueno). Utilizando a equação da Isoterma:

$$Q_e = (C_0 - C_E) \cdot V/m$$

sendo que  $Q_e = X/m$ , podemos calcular a reta de tendência do adsorbato.

Conforme podemos evidenciar na Figura 9 está demonstrada a curva de adsorção do carvão ativado, onde há uma tendência de aumento da concentração final com o aumento do  $X/m$ , que é a capacidade de carga do material adsorvente. Esta relação demonstra a tendência de variação da concentração final em relação à massa de adsorvente contido no ensaio, ou seja, ele tem capacidade de adsorver parte da

concentração do corante, contido na solução.

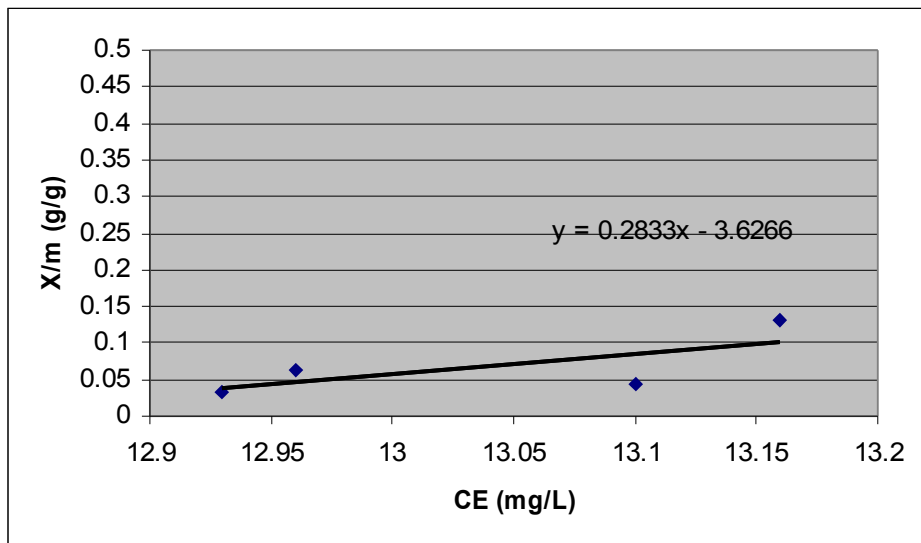


Figura 9: Tendência de Adsorção do Azul de Metileno no Carvão Ativado Comercial

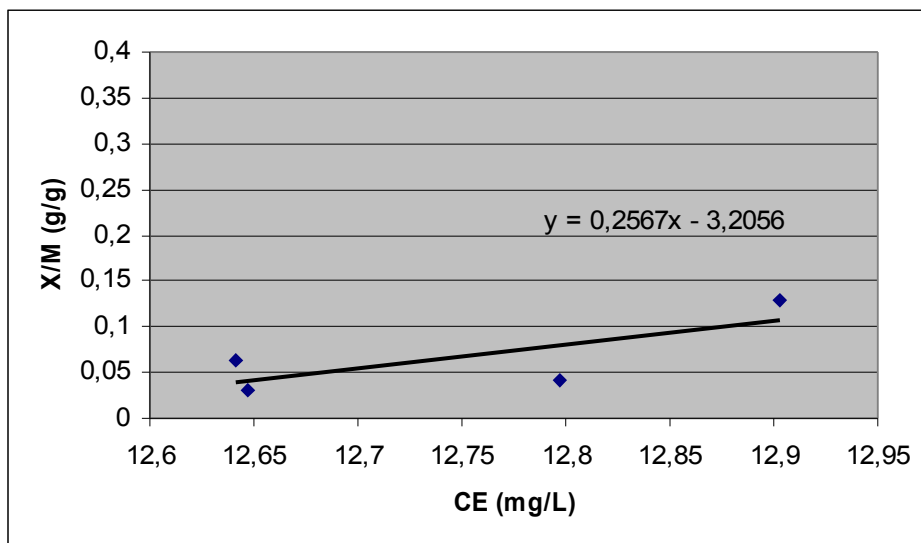


Figura 10: Tendência de Adsorção do Azul de Metileno ADS-PP/XIL

Na Figura 11 está representado a isoterma de adsorção da amostra de PP dissolvido o Tolueno.

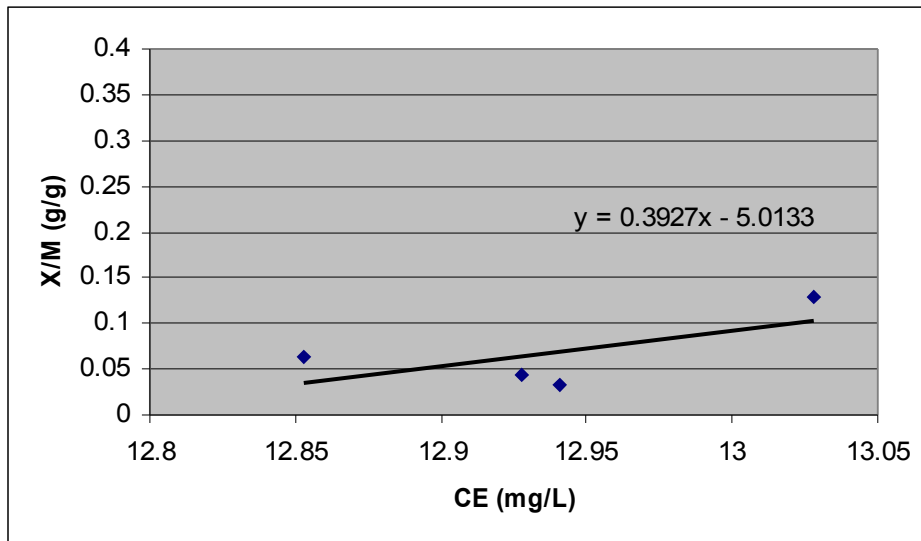


Figura 11: Isoterma de Adsorção do ADS-PP/TOL

Analisando as figuras vê-se que eles têm comportamentos semelhantes, com inclinações de retas muito parecidas, o que denota a possibilidade de carregamento, tendo valores de carga máxima com tendências semelhantes ao carvão ativado.

### 3.4 Verificação da influência da Granulometria

A proposta da diminuição da granulometria do material adsorvente foi realizada no intuito do aumento da área superficial. Uma vez realizada a distribuição granulométrica, foram escolhidas as duas frações existentes para a realização dos ensaios de adsorção, quais sejam, fração com diâmetro de partícula 0,45mm e fração com diâmetro de partícula de 0,75mm, (ADS-PP/0,45mm e ADS-PP/0,75mm, respectivamente).

Analisando a Figura 12 podemos perceber que com o passar do tempo há um aumento na quantidade de azul de metileno adsorvido. Este mesmo processo ocorre no gráfico demonstrado na Figura 13. Se analisarmos os dois gráficos, não fica evidente melhora na capacidade de adsorção, quando variamos a granulometria. Este resultado pode ter sido mascarado pelo fato do ADS-PP/0,45mm, que a princípio resultaria em maior capacidade de adsorção, não possuir peso específico significativo, aderindo às paredes e atuando como sobrenadante.



Como pode ser evidenciado na Figura 14 os valores adsorvidos pelo Carvão ativado granular foi superior.

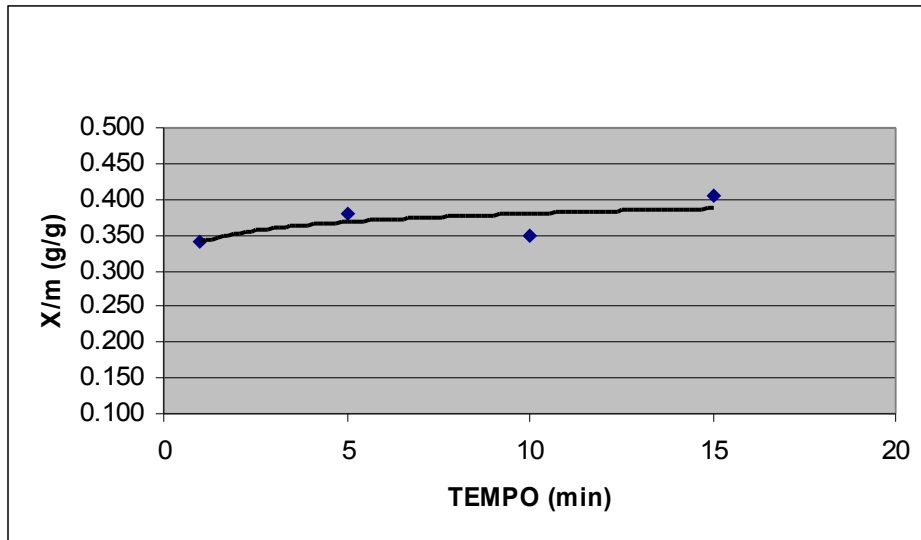


Figura 12: Tendência de Adsorção do ADS-PP/0,45mm

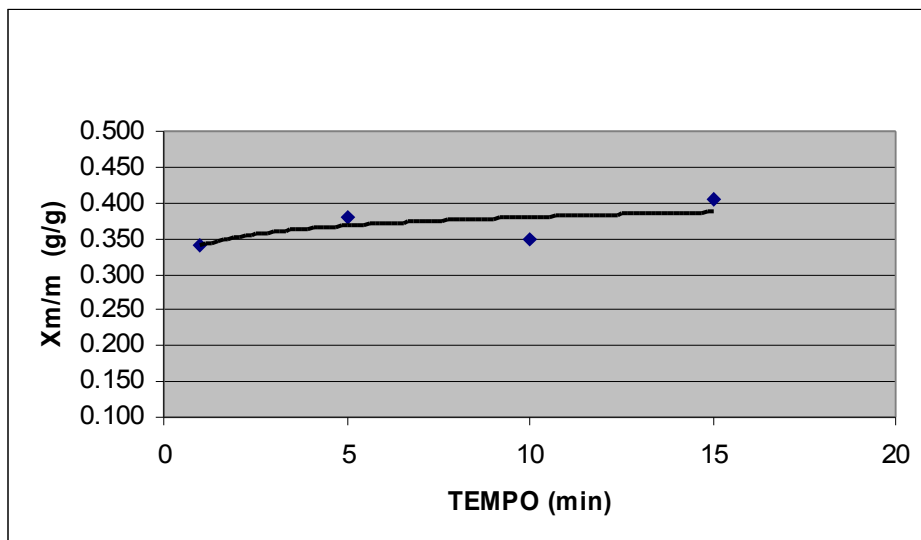


Figura 13: Tendência de Adsorção do ADS-PP/0,75mm.

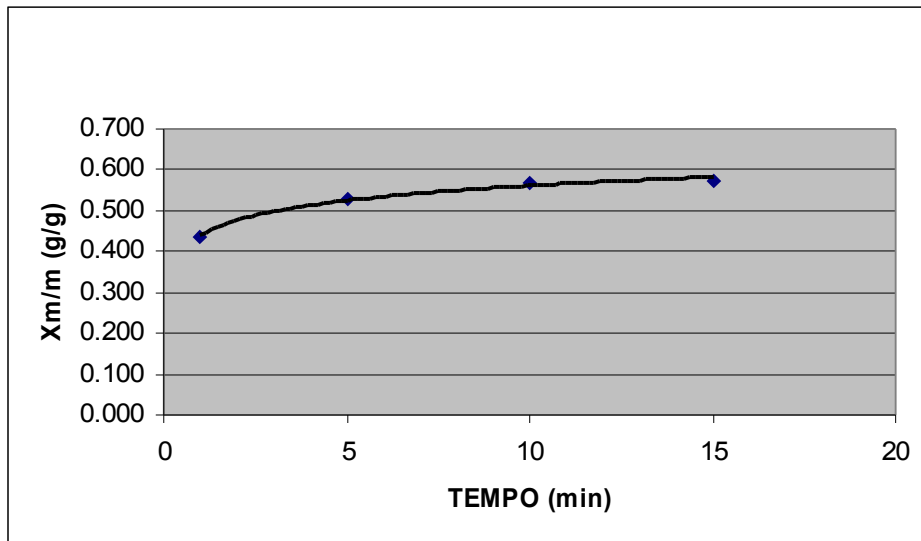


Figura 14: Tendência de Adsorção do CAG.

Para elucidar esta hipótese acima citada foram realizados os testes novamente em um agitador magnético, onde houve um aumento na capacidade adsorptiva dos ADS-PP/0,45mm/ ADS-PP/0,75.

Em vista dos resultados obtidos, optou-se por trabalhar com o diâmetro ADS-PP/0,75mm.

### 3.5 Capacidade do ADS-PP

Após a coleta e tratamentos dos dados obtidos nas triplicatas dos testes, eles foram tabelados e podemos fazer algumas inferências a respeito. Os dados foram comparados em percentual de adsorção, utilizando o carvão ativado como referência. Como pode ser observado na Figura 15 os percentuais de ADS-PP/0,75mm (normal e tratado) adsorvem nas faixas intermediárias entre o carvão ativado granular e carvão ativado pó. Dessa forma fica evidente que o PP reciclado tem capacidade de adsorver o Azul de Metileno. Pode ser verificado que em porcentagem de concentração adsorvida o PP fica atrás apenas do CAP, por este possuir uma área superficial extremamente maior.

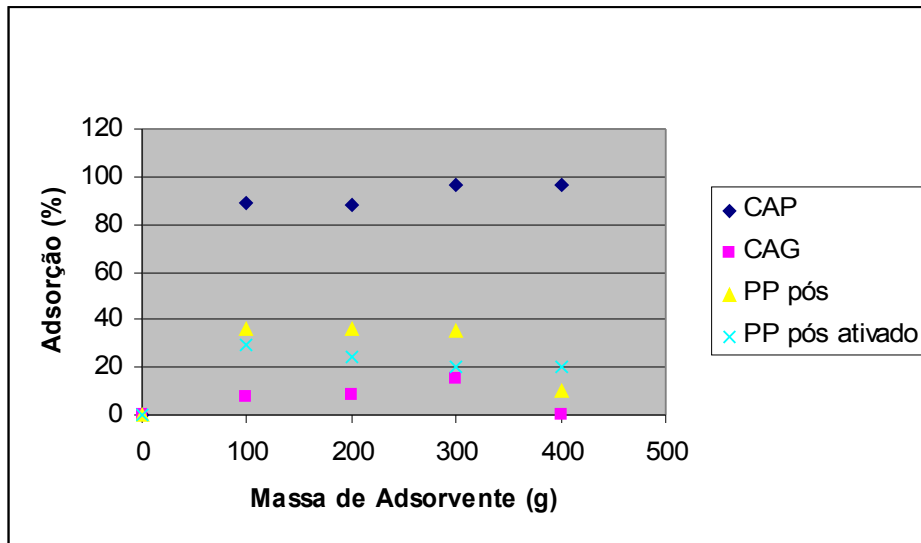


Figura 15: Tendência de Adsorção em números percentuais que relacionam Carvão Ativo em pó e Granulado e Polipropileno pós consumo com ativação e sem ativação.

No ADS-PP as ligações de superfícies não são muito fortes, o material adsorvido pode ser facilmente retirado, como pode ser visto nas Figuras 16, 17 e 18, quando as amostras foram submetidas à estufa a uma temperatura de 50°C, houve desprendimento de corante pelo adsorvente, este fato é uma vantagem desta nova aplicação para esse material. Considerando a área ambiental, a literatura reporta a tradição na utilização de adsorventes para o tratamento de águas residuais. O material mais utilizado para este fim é o carvão ativado o qual, é mencionado pelo seu notório poder de adsorção e por remover uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a ligação entre esses compostos e o carvão ativado é extremamente forte, fato que dificulta a sua revitalização. (Ali, 1998)

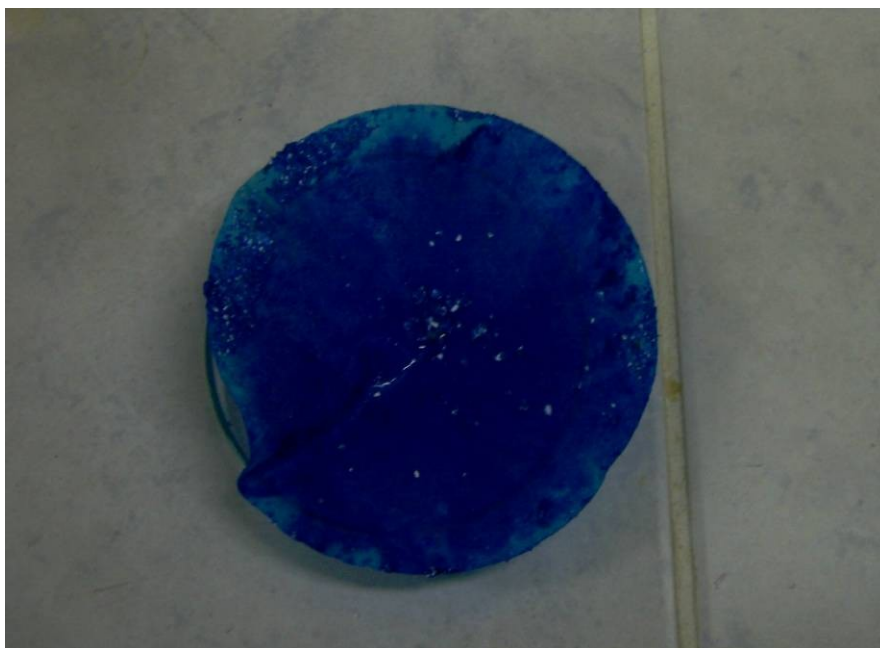


Figura 16: Papel utilizado na filtração posterior ao ensaio de Adsorção de Azul de Metileno pelo PP

A foto representada na figura 17, tirada horas após os ensaios, podemos perceber que a coloração azul saiu facilmente do adsorvente.

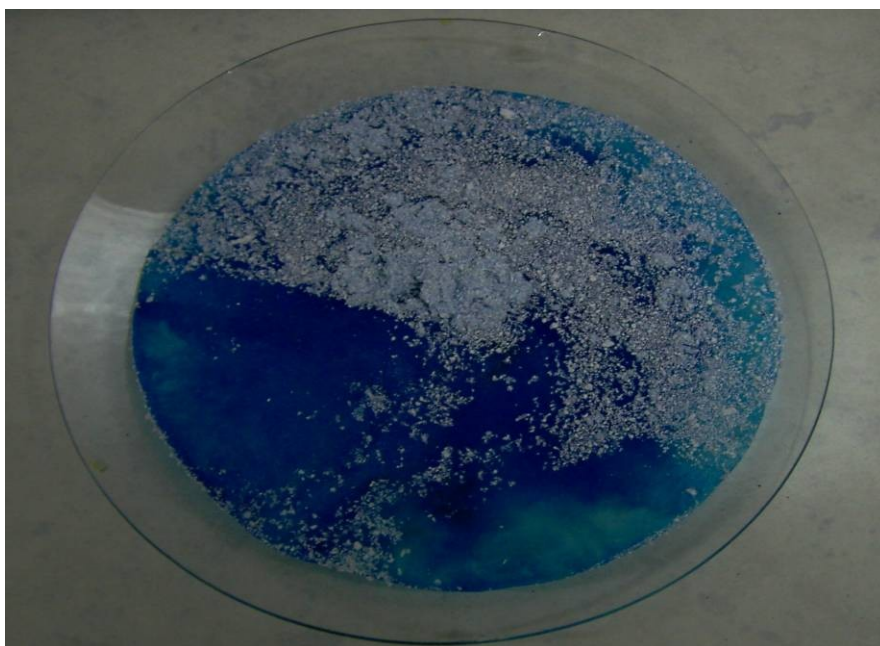


Figura 17: Papel utilizado na filtração posterior ao ensaio de Adsorção de Azul de Metileno pelo PP, uma hora após ser colocada na estufa.

### **3.6 Avaliação da Área Superficial**

Na adsorção a área superficial é um dos fatores que influenciam no processo de sorção, principalmente em relação à superfície de contato e capacidade de armazenar moléculas. Os testes realizados revelaram uma área de superfície inferior ao esperado, entretanto o tratamento químico realizado proporcionou um aumento significativo na área superficial do PP, que passou de 0,91 para 3,79 m<sup>2</sup>/g. Estes valores são, porém relativamente baixos se comparados com o Carvão Ativado (600-1200 m<sup>2</sup>/g), Sílica (200-800 m<sup>2</sup>/g), Alumina (200-500 m<sup>2</sup>/g)

Segundo Hayaschi, 2004 a ativação química confere ao carvão grupos oxigenados que aumentam a capacidade adsorptiva do carvão. A ativação aumenta a quantidade de micro e meso poros, bem como a sua distribuição e conseqüentemente a área superficial.

As condições estabelecidas nos ensaios, principalmente quanto à temperatura podem estar afetando as características do adsorvente que, por ser um plástico sofre a ação da temperatura.

### **3.7 Distribuição Granulométrica**

A distribuição da granulometria no ADS-PP fica concentrado, EM sua maior parte ENTRE 500 e 900 micras (vide Figura 19), já o PP com tratamento (ADS-PP-TR) essa distribuição de granulometria diminui um pouco para 400 – 1000 micras (vide Figura 20).

Tabela 4: Distribuição de Granulometria PP

(%) PP reciclado	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
10	132
50	543
90	975

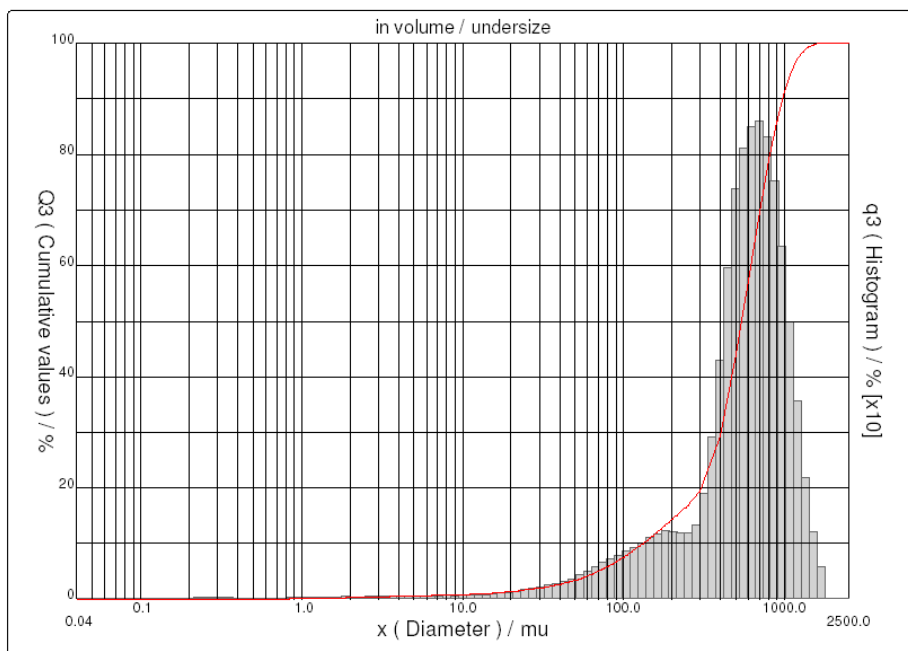


Figura 19: Histograma de distribuição do diâmetro de partícula do PP

Tabela 5: Distribuição de Granulometria PP Tratado

(%) PP reciclado	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
------------------	----------------------------

10	23
50	406
90	1059

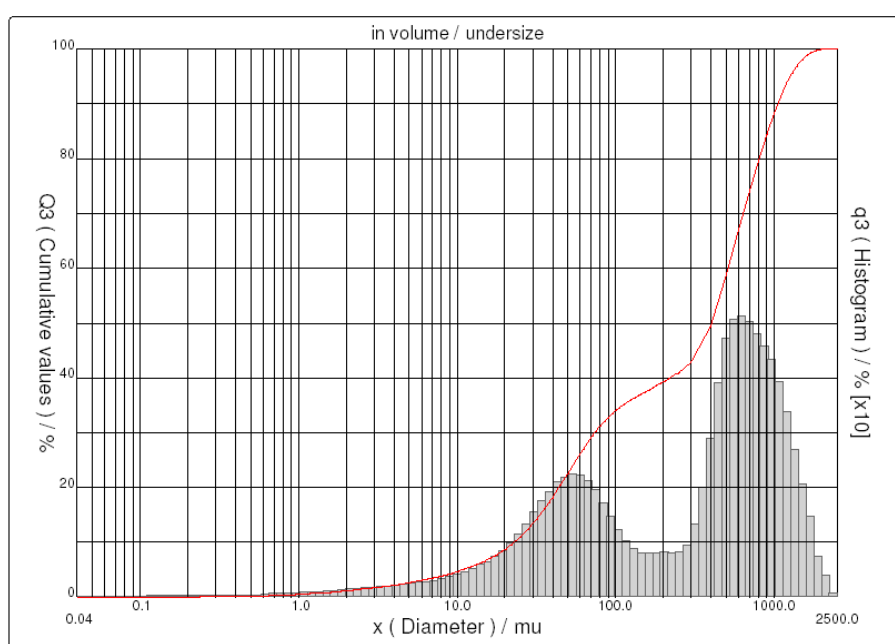


Figura 20: Histograma de distribuição do diâmetro de partícula do PP tratado

O tratamento químico alterou a granulometria da amostra proporcionando partículas com tamanho maior provavelmente pela adição de algum grupo ou reagrupamento devido ao processo. Este fato, entretanto, não alterou positivamente a eficiência na adsorção.

### 3.8 Caracterização Superficial do ADS-PP

Os fatores que influenciam a cristalização de polímeros foram discutidos por Yang, 2005, sendo que a formação dos cristais está diretamente relacionada com a

composição dos solventes (solvente/co-solvente), temperatura de processo, tipo de resfriamento. A precipitação pode afetar a estrutura dos cristais, devem ser controlados a administração de não solvente (precipitante) e o tipo de resfriamento.

Através da Figura 21 pode-se estimar que os poros apresentem um diâmetro médio de 3,3 micras o que resultaria em um material com diâmetro relativamente grande quando comparado com os adsorventes tradicionais. Entretanto, como objetivo deste trabalho foi avaliar um novo meio de adsorção a partir de um resíduo, ensaios complementares para otimização das características fundamentais de um material para adsorção deverão ser realizados. Por tratar-se de um polímero, acredita-se que a troca do sistema de dissolução/precipitação, incluindo temperatura de operação, tipo solvente e não solvente acarretará significativas alterações nestas características podendo-se obter significativas melhorias em relação a este tópico.

Na Figura 21 podemos perceber que a estrutura dos cristais é lamelar, sendo que há períodos de reticulados e períodos de poros. O controle dessa interface está sendo realizado pelas etapas da dissolução e cristalização que poderá se otimizado em trabalhos futuros, utilizado um sistema com co-solvente, bem como temperatura de processamento e resfriamento, e velocidade na agitação e o agente precipitador.

O diâmetro dos poros, bem como sua dispersão pode ser controlado por temperatura e pressão que ocasionaria a eliminação de gases, essa eliminação formaria lamelas, que entre elas estariam os poros. (KOGA, 2006)



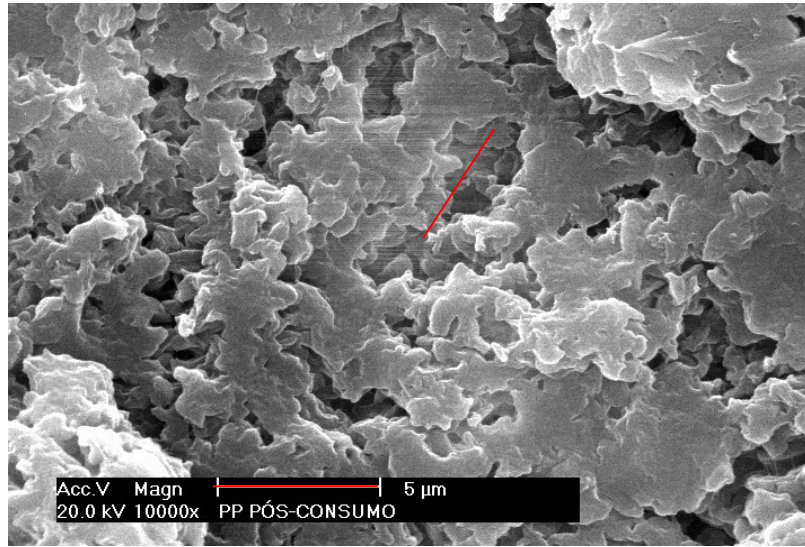


Figura 21: MEV- ADS-PP

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que a proposta de inovação na questão de reciclagem de plástico via dissolução/precipitação e utilização como adsorvente foi completamente efetivo. A preparação do Flake, limpeza e segregação do material e dissolução do PP conferiram resultados suficientes, quanto ao emprego de tecnologias ambientais. Mesmo que em quantidades inferior ao carvão ativado o PP reciclado possui capacidade adsortiva.

A variação da granulometria do PP adsorvente não mostra uma significativa vantagem quanto a sua capacidade de sorver substâncias, porém, pode trazer benefícios quanto à homogeneidade do produto.

Quanto a avaliação e comparação do material obtido, em relação ao CAG pode-se dizer que ele ainda, não pode o ser um concorrente em potencial, porém tem capacidade de adsorver substâncias.

Analisando o ponto de vista ambiental, com este produto estamos transformando um resíduo sólido urbano em um produto que com aplicação inovadora poderá servir de insumo no tratamento de águas residuais. O ganho ambiental envolvido pode ser potencializado se houver capacidade dessorção do material. No ADS-PP as ligações de superfícies não são muito fortes, o material adsorvido pode ser facilmente retirado, quando as amostras foram submetidas à estufa a uma temperatura de 50°C, houve desprendimento de corante pelo adsorvente, este fato é uma vantagem desta nova aplicação para esse material.

Quanto aos custos de produção podemos afirmar que são relativamente baixos principalmente por se estar tratando de um produto que possivelmente seria destinado à um aterro.

## **5Trabalhos Futuros**

- Avaliação da Cinética de adsorção do PP.
- Avaliação dos mecanismos que controlam a reação de adsorção, bem como avaliar quais as forças que estariam agindo.
- Realizar a Análise de Ciclo de Vida do PP reciclado em relação ao carvão ativado.

## 6 REFERÊNCIAS

1. Arenillas, A.; Rubiera, F.; Parra, J.B.; Anita, C.O.; Pis, J.J. *Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection*, **Applied Surfaces Science**, Oviedo, Spain, v. 253, p. 619-624, 2005.
2. BAI, F. B.; HUANG, B.; YANG, X.; HUANG, W. *Synthesis of monodisperse porous poly (divinylbenzene) microspheres by distillation-precipitation polymerization*. **Polymer**. Vol 48, p3641-3649, 2007.
3. BAROULAKI, O.; et al. *Preparation and study of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaper fibers*. **Composites: Part A**. p. 1-13, 2005.
4. CANEVAROLO JR. S.V. *Ciência dos Polímeros; Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 1. ed. São Paulo: Editora Artlibert, 2002.
5. CARVALHO, M. N.; et al. *Remoção do ferro da água por adsorção utilizando o mesocarpo do coco-verde: batelada e leito fixo*. **VIII Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental**, 2006.
6. CHAO, L. et al. *Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties*. **Separation Purification Technology**. Vol 44, p 91-96, 2005.
7. CORNEL, P.; SONTHEIMER, H. **Chem. Eng. Sci.** v. 41, p. 1791-1800, 1980.
8. DI BERNARDO, L; et. al. *Tratamento de Água Para Abastecimento Por Filtração Direta*. Editora PROSAB. São Carlos, SP, 2003. p. 113-154.

9. FOUST, A. S.; et. al. *Principio das Operações Unitárias*. Editora Guanabara Dois. 2. ed. Rio de Janeiro, 1980.
10. GEANKOPLIS, C. J.; *Transport Processes and Separation Process Principles*. 4. ed, Prentice Hall, Minnesota, 2003.
11. <http://www.cempre.com.br>, acessado 01/2008.
12. <http://www.cetsam.senai.br/bolsa>, acessado, 11/2007.
13. KOGA, Y.; SAITO, H. *Porous structure of crystalline polymers by exclusion effect of carbon dioxide*. **Polymer**. Vol 47, p 7564-7571, 2006.
14. KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y. *Electrochim. Acta*. v.37, p. 2480, 1992.
15. KUMAR, A. et al. *A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications*. **Analytica Chimica Acta**, Vol 610, p 1-14, 2008.
16. László, K. *Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry*. **Colloids And Surfaces**, Budapeste, Hungary, v. 265, p. 32-39, 2004.
17. László, K.; Bóta, A.; Nagy, L.G.; Cabasso, I. *Porous carbon from polymer waste materials*. **Colloids And Surfaces**, Budapeste, Hungary, v. 151, p. 311-320, 1998.
18. László, K.; Bóta, A.; Nagy, L.G.; Cabasso, I. *Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors*. **Carbon**, Budapeste, Hungary, v. 38, p. 1965-1976, 2000.
19. László, K.; Szücs, A. *Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions*. **Carbon**, Budapest, Hungary, v. 39, p. 1945-1953, 2000.

20. LIU, F. Q. *Adsorptio equilibria and kinectics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface.* **Journal of Hazardous Materials.** Vol 152, p715-720, 2007.
21. MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras;* 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blüncher, 2000.
22. MANO, E. B. *Polímeros Como Materiais de Engenharia;* 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blüncher, 1991.
23. MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. *Química Experimental de Polímeros.* 1. ed. São Paulo: **Editora Edgard Blüncher**, 2004.
24. MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros.* 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blüncher, 1999.
25. MASQUÉ, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. *Comparison of different sorbents for on-line solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from natural water followed by liquid chromatography.* **Journal of Chromatography.** Vol A793, p 257-263, 1998.
26. MING, Z.W. et al. *Synergistic adsorption of phenol from aqueous solution onto polymeric adsorbents.* **Journal of Hazardous Material.** Vol B128, p 123-129, 2006.
27. O'BRIEN, R. P.; RIZZO, J.L.; SCHULIGER, W. G. Removal of organic Compounds from Industrial Wastewater. *Water Science and Technology.* v. 31, n. 12, p. 201-210, 1995.
28. OTERO, M. L.; VILHENA, A. *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado.* **IPT/CEMPRE**, 2. ed. São Paulo, 2000.
29. PAPPA, G.; et al. *The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application.* **Resource, Conservation and Recycling.** p. 33-

- 43, 2001.
30. Parra, J.B.; Ania, C.O.; Arenillas, A.; Rubiera F.; Palacios, J.M.; Pis, J.J. *Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste*. **Alloys And Compounds**, Oviedo, Spain, v. 379, p. 280-289, 2004.
31. PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T.; TANAKA, A. A.; OLIVEIRA NETO, G. *Electroanalysis*. v. 10, p. 111, 1998.
32. POULAKIS, J. G.; PAPASPYRIDES, C.D. *Recycling of polypropylene by the dissolution/reprecipitation technique: I. A model study*. **Resource, Conservation and Recycling**. p. 31-41, 1996.
33. QUEIROS, Y.G.C.; CLARISSE, M.D.; OLIVEIRA, R.S.; REIS, B.D.; LOUVISSE, M.T. *Oily water treatment using polymeric material: use, saturation and regeneration*; **Polímeros**, São Carlos, v.16, n.3, 2006.
34. REYNOLDS, T.D.; RICHARDS, P.A. *Unit Operations And Processes in Environmental Engineering*. PWS, ed. 2. Boston, USA, 1996. p. 350-373.
35. Rozada, F.; Otero, M.; Parra, J.B.; Morán, A.; García, A.I. *Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres Characterization and utilization for the removal of pollutants from water*. **Chemical Engineering Journal**, León, Spain, v. 114, p. 161-169, 2005.
36. RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley e Sons, USA, 1984.
37. SALEHIZADEH, H. SHOJAOSADATI, S. A.; *Water Res.* v.37, p.4231, 2003.
38. SAYAN, E. *Ultrasound assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous*

- solution. Chemical Engineering Journal* 115. p. 213-218, 2006.
39. SHALABY, C. S.; *Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/ activation from apricot stones. Microporous and Mesoporous Materials* 88. p.126-134, 2006.
40. SNEHALATHA, K.C. et al. *Methylene Blue-Ascorbic Acid - Na Undergraduate Experiment in Kinetics. Journal of Chemical Education* Vol 74 No 2 , p 228-233, 1997.
41. VOICE, T. C. *Activated Carbon Adsorption. IN: FREEMAN, H.M. Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, 2ed., McGraw-Hill, 1998, p. 6.3-6.21.
42. WEBER, W.J. JR., VLIET, B.M. *Journal AWWA*; V.73, P.420-426, 1981.
43. WEBER, W. J. JR.; MORRIS, C. *Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v68, p187-194, 1997.
44. WIEBECK, H. *Reciclagem do Plástico e suas Aplicações Industriais*. USP/SEBRAE, SP, São Paulo, 1997
45. WU, F. C.; TSENG, R. L. *Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO<sub>2</sub> gasification for adsorption of dyes and phenols from water. Journal of Colloid and interface Science*. v. 294, p. 21-30, 2006.
46. WU, F. C.; TSENG, R. L. *Preparation and of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO<sub>2</sub> gasification for adsorption of dyes and phenols from water. Journal of Colloid an Interface Science* 294. p. 21-30, 2006.
47. YANG, Z. et al. *Preparation of iPP hollow-fiber microporous membranes via thermally induced phase separation with co-solvents of DBO and DOP. Desalination*. Vol 192, p 168-181, 2006.



